

⑫ 公開特許公報(A) 平3-193615

⑤ Int. Cl.⁹
C 01 B 25/32識別記号 庁内整理番号
B 7508-4G

④ 公開 平成3年(1991)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 リン酸四カルシウムの製造法

⑦ 特 願 平1-333471

⑧ 出 願 平1(1989)12月22日

⑨ 発 明 者 諏 訪 佳 子 愛知県名古屋市港区築三町2丁目41番地 共立窯業原料株式会社内
⑩ 発 明 者 福 井 武 久 愛知県名古屋市熱田区四番1丁目16番15号 荘苑熱田50G
⑪ 出 願 人 共立窯業原料株式会社 愛知県名古屋市港区築三町2丁目41番地
⑫ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸四カルシウムの製造法

2. 特許請求の範囲

低結晶性ヒドロキシアパタイトと炭酸カルシウムとを、カルシウムとリンのモル比が2となるような割合において、均一に混合して、焼成することを特徴とするリン酸四カルシウムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、リン酸四カルシウムの改善された製造法に係り、特に、リン酸四カルシウム(TeCP): $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ を、比較的簡単に、しかも多量に製造することの出来る方法に関するものである。

(背景技術)

近年、オルトリン酸カルシウム系化合物は、その単独若しくは適当な組合せを用いることによって、水中または水溶液中で水和反応により凝結硬化し、最終的には、より安定なアパタイトに転化

するものであるところから、それらを歯科用セメント材や骨結合材として用いれば、組織を傷付けることなく、自己歯または自己骨に転化する特徴があり、注目を受けている。なかでも、TeCPをベースとするリン酸カルシウム系セメントは、TeCPと他のリン酸カルシウム化合物とによって、pHの急激な変化等を抑えて、組織に刺激を与えることなく、最終的には、骨と同じアパタイトに転化するという点において、これまで歯科用セメントとして用いられてきたセメント類とは本質的に異なる特徴を有している。

ところで、この有用なTeCPの合成に関しては、これまでに、若干の文献や特許(特開昭61-270249号公報、特開昭62-275007号公報、特開平1-96006号公報等)が見い出されるが、基本的には、他のリン酸カルシウム化合物とは異なり、その合成は、それ程簡単ではなく、機械的摩砕と高温下での長時間若しくは繰返し加熱を必要とするように思われ、従って多量生産が難しいものであった。

例えば、公知の合成法の一つによれば、リン酸水素カルシウム： CaHPO_4 、若しくはその二水和物： $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ またはピロリン酸カルシウム： $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と炭酸カルシウム： CaCO_3 を、 Ca/P （モル）比が2となるように秤量し、ライカイ機等で乾式粉碎混合した後、得られた混合物を白金るつぼを用いて1500℃で焼成せしめ、その際、2～3回炉から取り出して粉碎を行ない、合計24時間の焼成を行なうことによって、目的とするT e C Pを得ているのである。

しかしながら、このような合成法では、ライカイ機等での長時間粉碎や白金るつぼの使用、焼成途中での粉碎の必要性等、非常に手間のかかる生産性の低い合成法となり、大量生産には向かず、また焼成途中での粉碎を行なわなければ、単一相のT e C Pが得られ難い等の問題を内在するものであった。

（解決課題）

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景に

本発明にて用いられる低結晶性のH A pは、例えば第2図に示される如きX線回折図形を与えるものであって、それらの図の対比から明らかなように、結晶性が低いH A pは、そのX線回折図形におけるピークがブロードとなっているのである。

本発明は、このような低結晶性H A pをT e C Pの合成原料として、従来からのリン酸水素カルシウム若しくはその二水和物やピロリン酸カルシウム等に代えて用いることにより、単一相のT e C Pを有利に得ることが出来る事実を見い出したことに基づいて完成されたものである。

（具体的構成）

ところで、かかる本発明に用いられる低結晶性H A pは、湿式合成法や湿式粉碎混合法（メカノケミカル法）等によって容易に合成され得るものである。例えば、湿式合成法は、水性媒体中において、硝酸カルシウムとリン酸水素アンモニウムを反応せしめることによって、低結晶性H A pを得るものであり、また湿式粉碎混合法によれば、通常の結晶性H A pを水性媒体中で湿式粉碎処理

して為されたものであって、その課題とするところは、大量に均一なT e C Pの製造を工業的に可能ならしめる手法を提供することであり、またヒドロキシアパタイト（H A p）： $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ や酸化カルシウム： CaO の生成を抑制して、T e C P単一相を得ることの出来る製造手法を提供することにある。

（解決手段）

そして、本発明は、かかる課題解決のために、低結晶性ヒドロキシアパタイトと炭酸カルシウムとを、カルシウムとリンのモル比が2となるような割合において、均一に混合して、焼成することとを特徴とするリン酸四カルシウムの製造法を、その要旨とするものである。

ここで、かかる本発明に用いられる低結晶性ヒドロキシアパタイト（H A p）とは、H A pの結晶格子が乱れた状態のものであり、粉末X線回折で各結晶面が明確に示されない状態にあるH A pである。より具体的には、第1図に示される如き通常のH A p（結晶性）のX線回折図形に対して、

せしめることにより、またリン酸水素カルシウム若しくはその二水和物またはピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムとを、H A pを与えるような Ca/P モル組成比（1.67）において配合して、水を混合媒体として湿式粉碎混合せしめることにより、目的とする低結晶性H A pを得ることが出来る。

また、上記の低結晶性H A pを得るに際しての湿式粉碎混合操作は、特に、粉碎タンク内に多数の粉碎ボールを収容し、それら粉碎ボールを適当な攪拌手段にて強制的に機械的に攪拌せしめることにより、原料スラリーの該粉碎ボールによる攪拌粉碎を行なうようにした湿式媒体攪拌機を用いて、実施されることが望ましく、このような湿式媒体攪拌粉碎手法の採用によって、原料のメカノケミカル的な粉碎混合が実現され、低結晶性H A pを有利に得ることが出来るのである。なお、このような粉碎機は市販されており、例えば、アトライタ（三井三池化工機株式会社製）、アクアマイザ（ホソカワミクロン株式会社製）等を挙げる

ことが出来る。

そして、このような低結晶性HAPに対して、炭酸カルシウムが、カルシウム(Ca)とリン(P)のモル比が2となるような割合において配合せしめられて、目的とするTeCPを与える原料混合粉末とされる。なお、この原料混合粉末には、適当な粉碎機を用いて、乾式或いは湿式による均一な混合操作が施される。

次いで、この均一な原料混合粉末は焼成され、以て目的とするTeCPが合成されることとなるが、本発明では、従来とは異なり、TeCP合成原料として低結晶性HAPと炭酸カルシウムの組合せを採用しているところから、それら原料成分間の反応が効果的に進行し、単一相のTeCPが有利に得られるのであり、また従来の如き焼成途中の粉碎の必要がなく、それによって、焼成時間の短縮や粉碎の手間が省略される等の特徴を発揮するのである。

なお、かかる本発明に従う原料混合粉末の焼成は、TeCPの融点よりも低い温度下において、

が9.5~10.0のCa(NO₃)₂・4H₂O水性溶液に、濃度が1.0モル/ℓ、pHが9.5~10.0の(NH₄)₂HPO₄水性溶液を加え、沈澱を生成せしめつつ、24時間攪拌を続けた。その後、生じた沈澱(HAP)を濾過し、更に60℃で乾燥せしめた。得られた粉末(HAP)は100~200Åの微結晶であった。また、この粉末は、第2図に示される如きX線回折図形を示し、それがブロードで結晶性が低いことを示しているところから、得られた粉末が低結晶のHAPであることを認めた。

次いで、かかる湿式法で合成された低結晶性HAP粉末の56.51部と炭酸カルシウム粉末(市販品)の11.26部を、ライカイ機により6時間乾式粉碎混合して、均一な混合粉末とした後、それを1500℃の温度で10時間焼成することにより、目的とするTeCPを合成した。

かくして得られたTeCPについて、粉末X線回折同定(XRD)及び生成TeCP中のCa/P組成比分析を行ない、その結果を、下記第1表

従来と同様にして行なわれるものであるが、一般に、1350~1550℃の温度で5~20時間行なわれることが望ましい。

(実施例)

以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。

また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

なお、以下の実施例中の部及び百分率は、特に断わりのない限り、何れも、重量基準によって示されるものである。

実施例 1

先ず、公知の湿式法に従って、低結晶性HAPを合成した。即ち、濃度が1.67モル/ℓ、pH

にまとめて示した。

実施例 2

市販のHAP(結晶性)を用いて、これを湿式媒体攪拌機(三井三池化工機株式会社製、アトライタ)にて、3時間湿式粉碎処理することにより、低結晶性のHAPを得た。次いで、この低結晶性HAPの56.51部と炭酸カルシウムの11.26部を、ライカイ機により6時間乾式粉碎混合して、均一な混合粉末とした後、1500℃の温度で10時間焼成することによって、目的とするTeCPを得た。この得られたTeCPの粉末X線回折同定結果及びCa/P組成比分析結果を、下記第1表に示す。

実施例 3

Ca/Pモル組成比が1.67となるように、リン酸水素カルシウム二水和物粉末(市販品)の172.09部と炭酸カルシウム粉末の66.73部に水を加え、12%の水性スラリーとし、これを湿式媒体攪拌粉碎機により2時間湿式粉碎混合して、低結晶性のHAPを形成せしめた。なお、湿式媒

体攪拌粉碎機としては、市販の粉碎機（ホソカワミクロン株式会社製、アクアマイザ）を用い、また粉碎ボールとしては、ジルコニアボールを用いた。

そして、かかる低結晶性 H A p の合成に続いて、得られたスラリー中に炭酸カルシウムを更に 33.36 部添加し、全体としての C a / P モル組成比が 2.0 となるようにして、更に 1 時間湿式粉碎混合を行なった。その後、この湿式粉碎混合の施された水性スラリーから、濾過によって均一な混合粉末を取り出し、80℃で乾燥した後、1350℃～1550℃の温度と 5～20 時間の各種条件下で焼成することにより、目的とする T e C P を合成した。

かくして得られた各種の T e C P について、前記実施例と同様に、粉末 X 線回折同定及び C a / P 組成比分析を行ない、それらの結果を、下記第 1 表に示した。

比較例 1

市販の H A p（結晶性）粉末の 56.51 部と炭

酸カルシウム粉末の 11.26 部を、ライカイ機により 1 時間乾式混合せしめて、均一な原料粉末とした後、これを 1550℃で 20 時間焼成することにより、下記第 1 表に示される如き特性の T e C P を得た。

比較例 2

リン酸水素カルシウム二水和物粉末の 35.12 部と炭酸カルシウム粉末の 20.22 部を、ライカイ機で 8 時間乾式粉碎混合せしめた後、得られた混合粉末を 1550℃で 20 時間焼成することにより、下記第 1 表に示される如き特性の T e C P を得た。

第 1 表

混合方式	原 料	焼成条件	XRD	Ca/P 比
1	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1500℃×10hr	T e C P	1.99
2	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1500℃×10hr	T e C P	2.01
3 (a)	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1350℃×20hr	T e C P	1.99
3 (b)	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1450℃×20hr	T e C P	—
3 (c)	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1500℃×20hr	T e C P	1.97
3 (d)	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1550℃×10hr	T e C P	—
3 (e)	低結晶性 H A p + C a C O ₃	1550℃×20hr	T e C P	2.04
1	H A p + C a C O ₃	1550℃×20hr	T e C P + H A p + C a O	1.98
2	D C P D + C a C O ₃	1550℃×20hr	T e C P + H A p + C a O	1.99
実 施 例				
比 較 例				

D C P D = リン酸水素カルシウム二水和物

かかる第 1 表の結果から明らかなように、本発明に従って、T e C P 原料として、低結晶性 H A p と炭酸カルシウムとの組合せを用いることにより、単一相の T e C P を得ることが出来たが、結晶性の H A p（比較例 1）を原料としたり、リン酸水素カルシウム二水和物（比較例 2）を原料とした場合にあっては、何れも、H A p や酸化カルシウム（C a O）の共存する T e C P となり、単一相の T e C P を得ることが出来ないのである。

（発明の効果）

以上の説明から明らかなように、本発明手法によれば、H A p や C a O の生成が効果的に抑制されて、T e C P 単一相が有利に実現されるのであり、また大量に均一な T e C P の製造が工業的に可能となったのである。

しかも、本発明によれば、混合時間が有利に短縮され得、また焼成途中において原料粉末の粉碎の必要がなく、それ故に、焼成時間の短縮、更には粉碎の手間を省略することが出来る等の特徴が発揮され、かくして生体用セメント原料等として

良好なT e C Pを有利に得ることが出来ることとなったのである。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、それぞれ、結晶性H A p及び低結晶性H A pの代表的なX線回折図形を示す図である。

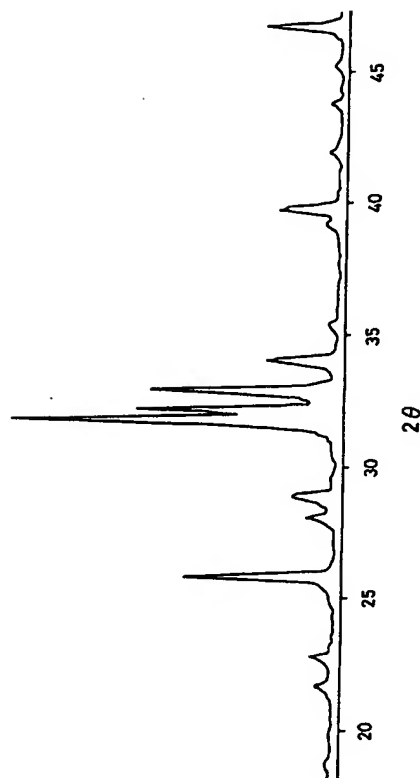
出願人 共立薬業原料株式会社

代理人 弁理士 中島 三千雄

(ほか2名)



図1



第2図

